

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-509978

(P2002-509978A)

(43) 公表日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C 0 9 K 11/59  
11/71

識別記号

CPR  
CPW

F I

C 0 9 K 11/59  
11/71

テ-マ-ト\* (参考)

CPR 4H001  
CPW

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-541261(P2000-541261)  
(86) (22) 出願日 平成11年3月31日(1999.3.31)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年9月29日(2000.9.29)  
(86) 国際出願番号 PCT/US99/07080  
(87) 国際公開番号 WO99/50371  
(87) 国際公開日 平成11年10月7日(1999.10.7)  
(31) 優先権主張番号 60/079,959  
(32) 優先日 平成10年3月31日(1998.3.31)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(31) 優先権主張番号 09/259,661  
(32) 優先日 平成11年2月26日(1999.2.26)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 サ-ノフ コ-ポレイション  
アメリカ合衆国, ニュージャ-ルジ-州  
08543, プリンストン シ-エヌ 5300,  
ワシントン ロ-ド 201  
(72) 発明者 ヨコム, ベリ- , ニ-ル  
アメリカ合衆国, ニュー ジャ-ルジ-  
州, プリンストン, シャディブルック  
レーン 307  
(74) 代理人 弁理士 山田 行一 (外1名)  
Fターム(参考) 4H001 XA08 XA12 XA14 XA15 XA20  
XA38 XA56 XB21 YA25 YA60  
YA63 YA66

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長残光性赤蛍光体

## (57) 【要約】

アルカリ土類燐酸塩、アルカリ土類マグネシウム珪酸塩及びアルカリ土類マグネシウム二珪酸塩からなる長残光性赤蛍光体は、ユーロピウム及びマンガンによって二重に活性化され、且つ、三価或いは四価熱トラッピング剤を含む。熱トラッピングカチオンが、ユーロピウムイオンに熱エネルギーを供給し、次に、スペクトルの赤光領域内に発光するマンガンイオンに熱エネルギーを供給する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(2)

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ユーロピウムとマンガンによって二重に活性化されるアルカリ土類燐酸塩、アルカリ土類マグネシウム珪酸塩或いはアルカリ土類二珪酸塩からなる蛍隣光体において、熱トラップとして作用する三価または四価イオンを備える、長残光性赤色発光蛍隣光体。

【請求項2】 前記の三価イオンはジスプロシウムである、請求項1に記載の蛍隣光体。

【請求項3】 前記の三価イオンはネオジミウムである、請求項1に記載の蛍隣光体。

【請求項4】 前記の四価イオンはチタンである、請求項1に記載の蛍隣光体。

【請求項5】 前記の四価イオンはジルコニウムである、請求項1に記載の蛍隣光体。

【請求項6】 前記の蛍隣光体は、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu} : \text{Mn} : \text{Dy}$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu} : \text{Mn} : \text{Dy}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu} : \text{Mn} : \text{Nd}$ 、及び  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MgSiO}_4 : \text{Eu} : \text{Mn} : \text{Dy}$  からなる群から選択される、請求項1に記載の蛍隣光体。

【請求項7】 三価カチオン或いは四価カチオンによって活性化される  $\text{Sr}_{2.86}\text{Eu}_{0.04}\text{Mn}_{0.10}\text{MgSi}_2\text{O}_8$  からなる長残光性赤色発光蛍隣光体。

(3)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本出願は、1998年3月31日に出願された米国特許仮出願第60/079958号の出願日について優先権を主張する。

## 【0002】

本出願は、長残光性赤色発光蛍光体に関し、特に、ユーロピウムとマンガンとの両者によって活性化され、三価或いは四価の希土類カチオンを含む、ストロンチウム、バリウム、カルシウムまたはマグネシウムの珪酸塩及び磷酸塩に関する。

## 【0003】

## (発明の背景)

長残光性赤色発光蛍光体の達成が困難だった。SrSおよび (Zn, Cd)S : Cu のようなアルカリ土類硫化物が知られている。L i n d m a y e r らの米国特許第5,043,096号は、ランタン、ユーロピウムおよびセリウムで活性化される硫化物が赤色発光蛍光体であると記載しているが、これらの蛍光体が、湿気に晒される場合、分解しやすいである。さらに、これらの蛍光体が、酸化物およびLiFのようなハロゲン化物で融解させる。有用な材料を得るために、焼成された蛍光体をよく焼結し粉砕しなければならなかった。しかし、粉砕は発光を低下させ、粉砕された蛍光体を加熱しても、その発光が完全に回復されなかった。

## 【0004】

R o y c e らの米国特許第5,650,094号には、チタン酸 (Ca, Pr, M) の赤蛍光体が記載され、上記のMはZn及び/或いはMnである。これらの赤蛍光体が、長残光性蛍光体として記載されているが、その発光は僅か約10分間続く。

## 【0005】

今まで、長残光性赤色発光材料の獲得を達成した唯一の方法は、ユーロピウムおよびジスプロシウムによって活性化されるZn : Cu (Co, Sr) 或いはアルカリ土類のアルミン酸塩のような緑色発光蛍光体を濾過することによるものである。

(4)

しかし、この方法は、減少させた発光強度という結果になる。

#### 【0006】

よって、長残光性赤色発光蛍光体に関する探索が続いている。

#### 【0007】

(発明の概要)

本発明の長残光性赤色発光蛍光体は、熱エネルギーをトラップして、二価ユーロピウム活性化剤にエネルギー転移を提供する三価または四価カチオンを取り入れることに基づく。このエネルギーは、次に、赤色スペクトル領域で発光する二価マンガン活性化剤に供給される。適切な三価カチオンは、ジスプロシウムまたはネオジミウムを含み、適当な四価カチオンは、チタンまたはジルコニウムを含む。本発明の適切な蛍光体は、ユーロピウムとマンガンのことによって二重に活性化され、適当な三価または四価の希土類トラッピングカチオンを含む、磷酸ストロンチウム、アルカリ土類マグネシウム珪酸塩或いはアルカリ土類マグネシウム二珪酸塩である。

#### 【0008】

(発明の詳細な記載)

本発明の環境的に安定した長残光性赤色蛍光体は、ジスプロシウム、ネオジミウム、ジルコニウム或いはチタンのようなホスト蛍光体原料内の三価または四価トラップからのエネルギー転移によって作用し、即ち、上記三価または四価トラップが、ゆっくりと二価活性化剤ユーロピウムにエネルギーを供給し、次に、赤色を発光する二価マンガンのエネルギーを転移させる。

#### 【0009】

適当なホスト蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu} : \text{Mn} : \text{Dy}$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu} : \text{Mn} : \text{Dy}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu} : \text{Mn} : \text{Nd}$ 、及び  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MgSiO}_4 : \text{Eu} : \text{Mn} : \text{Dy}$  を含む。

#### 【0010】

二価ユーロピウムの適切な濃度は、約0.1から5.0原子パーセントの範囲にあり、二価マンガンの適切な濃度は、1から10原子パーセントの範囲にあり、ジスプロシウム、ネオジミウム、チタン或いはジルコニウムのよう三価また

(5)

は四価希土類の適切な濃度は、約 1 から 5 原子パーセントの範囲にある。

#### 【0011】

三価または四価希土類カチオンによって生成されたトラップは、緩慢に熱的に空になって、そのエネルギーを、蛍光体原料内の光エネルギーへ転移させる。結果として、様々な安全及び装飾的用途に用いられることができる非常に長い残光性をもつ赤蛍光体が得られる。

#### 【0012】

赤蛍光体は、停電の場合の安全標識、例えば「非常口 (EXIT)」サイン及び、消火器、消防斧等の他の保安設備用に、非常に望ましいである。さらに、赤は心地よい色であるので、おもちゃ、自動車ホイールキャップ、スポーツ用品、衣服などの新型・新案商品への用途のためにも、非常に望ましいである。

#### 【0013】

これらの蛍光体は、便利に、塩化物及び／或いはホウ酸塩フラックスの中で、望ましい比率でのそれぞれの酸化物または炭酸化物を焼成することによって、製造されることができる。

#### 【0014】

例えば、メルウィナイト型珪酸塩は、所望のエネルギー転移を示し、所望の赤色発光が得られる。

#### 【0015】

例として、下記の酸化物及び炭酸化物：42.22重量部の $\text{SrCO}_3$ 、4.0重量部の $\text{MgO}$ 、12.0重量部のシリカ、0.71重量部の $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、及び3.4重量部の $\text{MnCO}_3$ と一緒に混合される。塩化アンモニウム(2.3重量部)がフラックスとして添加されて、混合物が、成形ガス雰囲気の中で、1100から1300℃までの範囲にある温度で焼成される。焼成された材料が粉碎されて、フラックスが水洗によって除去される。結果として生成した化合物は、式 $\text{Sr}_{2.86}\text{Eu}_{0.04}\text{Mn}_{0.10}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ を有する。

#### 【0016】

その後、トラッピングサイトを形成する材料、例えば、三価カチオンまたは四価カチオンを含む材料が添加されて、蛍光体に長残光性発光を提供する。適切

(6)

な三価希土類カチオンは、ジスプロシウム (Dy) 或いはネオジミウム (Nd) を含む。適切な四価カチオンは、ジルコニウム (Zr) 或いはチタン (Ti) を含む。カチオン添加物は、約0.1から4.0原子パーセントの量で添加される。

**【0017】**

塩化アンモニウムフラックスの代りに、或いは、それに加えて、酸化ホウ素フラックスが用いられることができる。このフラックスは、ホウ酸の形で、便利に焼成混合物に加えられる。

**【0018】**

発明が特定の実施例に関して論議されたが、適切な代替の添加物および製造方法は、当業者にとって明白であり、ここで含まれる。本発明の範囲は、添付の特許請求範囲のみによって限定される。

(7)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US99/07030
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C09K 11/59, 11/55, 11/71 US CL : 252/301.4P, 301.4F According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 252/301.4P, 301.4F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Extra Sheet.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Chemical Abstract citation 80:102,210; abstract for Japanese B4 patent JP48034115, published 10/18/73.	1 and 5
X	US 3,882,041 A (ROYCE) 06 May 1975, col. 1, lines 30-40.	1
X	US 5,367,176 A (LEBLANS et al) 22 November 1994, col. 2, lines 25-40.	1 and 5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 JUNE 1999		Date of mailing of the international search report 24 JUN 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer C. MELISSA KOSLOW Telephone No. (703) 308-0661



(8)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/07080

**B. FIELDS SEARCHED**

Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used):

**CAS ONLINE**

search terms: pyrophosphate#, phosphate#, P, Sr, strontium, Ba, barium, Ca calcium, Mg, magnesium, Eu, europium,  
phosphor#, fluoresce?, phosphores?, lumin?

(9)

---

フロントページの続き

(81) 指定国            EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
T, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, K  
R